



B R E V E T D ' I N V E N T I O N

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

PRIORITY DOCUMENT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **18 MARS 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE



SIEGE
26 bis. rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

DATE DE REMISE DES PIÈCES 29. MAI 1998 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 98 06849 DEPARTEMENT DE DÉPÔT 75 DATE DE DÉPÔT 29 MAI 1998		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET LAVOIX 2 Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09 R98 073 n° du pouvoir permanent : BFF 97/0637 références du correspondant : 53-20-14-20 téléphone :	
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale		Etablissement du rapport de recherche : <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement d'une redevance : <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non	
Titre de l'invention (200 caractères maximum) Procédé de préparation de compositions (poly)isocyanates de viscosité réduite.			
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN : code APE-NAF : Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination : RHODIA CHIMIE Forme juridique : Nationalité (s) : Française Adresse (s) complète (s) : 25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX Pays : FR			
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE pays d'origine : numéro : date de dépôt : nature de la demande :			
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° : date : n° : date :			
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) CABINET LAVOIX M. MONCHERY n° 92.1179 N. Rouheury		SIGNATURE DU PREPOSE A LA RECEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE A L'INPI  	

La loi n° 26-11 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux données personnelles. Elle garantit un droit d'accès, et de rectification pour le demandeur, sous réserve d'identifier son identité.

La présente invention concerne la préparation d'isocyanates polyfonctionnels ayant une viscosité réduite, à partir de monomères de départ.

Ces produits intéressent tout particulièrement l'industrie des peintures et revêtements et sont particulièrement avantageux d'un point de vue
5 écologique.

Il est connu d'employer des isocyanates polyfonctionnels, pour la préparation de polymères réticulés, notamment de polyuréthanes, par polymérisation et/ou polyaddition avec des composés à hydrogène réactif, notamment de polyols.

10 A cet effet, on préfère généralement employer des compositions d'isocyanates polyfonctionnels comprenant une proportion importante d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats (IPT), c'est-à-dire d'isocyanates obtenus par (cyclo)trimérisation de trois molécules monomères de départ, à savoir des isocyanates notamment des diisocyanates et éventuellement d'autres
15 composés réactifs avec un isocyanate tels qu'une amine, en présence d'eau.

Parmi les IPT, on peut citer en particulier les (poly)isocyanates isocyanurates obtenus par cyclotrimérisation de trois molécules d'isocyanates, avantageusement de diisocyanates, ou les (poly)isocyanates à motif biuret obtenus par un procédé de biurétisation tel que la trimérisation avec trois
20 molécules d'isocyanates, en présence d'eau et un catalyseur tel que décrit dans FR 2 603 278.

Pour obtenir des compositions d'isocyanates comprenant des proportions élevées d'IPT, on arrête généralement la réaction de polymérisation des monomères de départ, laquelle a lieu généralement en présence d'un
25 catalyseur approprié, lorsqu'un taux de transformation de 20 à 40 % des monomères de départ est obtenu, ceci afin d'éviter que la quantité d'oligomères ayant plus de trois motifs monomères de départ formée dans le milieu réactionnel ne soit trop importante.

Le milieu réactionnel en fin de polycondensation ainsi obtenu
30 contient donc en général une quantité majoritaire de monomères et une quantité minoritaire d'oligomères, la fraction oligomère étant constituée majoritairement de trimères et en quantité plus réduite de tétramères, pentamères et composés lourds, ainsi que de dimères en quantité faible.

A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est distillé afin d'éliminer les monomères qui sont des composés organiques volatils, et pour certains d'entre eux toxiques.

Un inconvénient important des compositions obtenues de cette manière réside toutefois en ce que la composition obtenue à l'issue de l'étape de distillation présente une viscosité relativement élevée, difficilement compatible avec l'usage ultérieur de ces compositions pour les fabrications de revêtement.

Ainsi, en l'absence de solvant, une composition obtenue par polycondensation (cyclotrimérisation) d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) présente après distillation de la fraction monomère une viscosité variant de 1200 à 2400 mPa.s pour un taux de transformation des monomères de départ variant de 20 à 40 %.

L'une des solutions préconisées pour abaisser la viscosité de ces compositions est d'ajouter des solvants organiques.

Cependant, la pression environnementale et les réglementations ont poussé les fabricants de peinture à diminuer les quantités de solvants volatils dans les peintures.

On a donc cherché à introduire des solvants dits réactifs qui s'incorporent au réseau de film de revêtement.

Ainsi, on a utilisé des oligomères d'isocyanates de basse viscosité comme diluants réactifs. On peut citer à ce titre les dimères de diisocyanates encore appelés uretidine diones. Un exemple particulier est constitué par le dimère à cycle uretidine dione obtenu par dimérisation de l'hexaméthylènediisocyanate (HDI) qui est utilisé comme diluant réactif des polyisocyanates, tel que décrit dans la présentation de Wojcik R.P., Goldstein S.L., Malofsky A.G., Barnowfki, H.G., Chandallia K.R. au 20^{ème} congrès "Proceedings Water borne, Higher Solids and Powder Coatings Symposium", 1993 (p 26-48) ou encore les présentations de U. Wustmann, P. Ardaud et E. Perroud au 4^{ème} congrès de Nuremberg "Creative Advances Coatings Technology", avril 1997, présentation n° 44.

Pour obtenir des compositions d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité abaissée, on ajoute généralement le dimère à la composition isocyanate issue de la polymérisation, notamment de la (cyclo)trimérisation des monomères de départ, ce qui nécessite le recours à deux procédés de préparation, l'un

spécifique à la préparation des composés dimères, l'autre spécifique à la préparation des IPT, entraînant deux processus de distillation des mélanges réactionnels résultant afin d'éliminer les monomères de départ.

Des procédés de préparation de dimères sont connus de l'état de la technique, on se reportera notamment à l'article de W. Schapp dans "Methoden der Organischen Chemie", Houben Weyl, 1903, p. 1102-1111 pour les détails des différents modes de préparation.

La synthèse du dimère d'isocyanates, notamment d'isocyanates aliphatiques étant une réaction à cinétique lente, on a jusqu'à présent eu recours à des catalyseurs pour accélérer la vitesse de formation du produit dimère.

Les catalyseurs généralement utilisés à cet effet sont des dérivés de phosphines, d'aminopyridines, éventuellement supportés sur des composés minéraux, tels l'alumine ou la silice, décrits dans US 5,461,020, ou des polyaminopyridines telles que décrites dans US 5,315,004 et WO93/19049.

Il est également connu d'utiliser des mélanges de différents catalyseurs.

Un inconvénient de l'utilisation des catalyseurs de dimérisation est que ceux-ci confèrent au produit dimère une coloration préjudiciable à l'utilisation ultérieure des compositions d'isocyanates polyfonctionnels, notamment dans des peintures.

Pour combattre cette coloration, il est recouru à des agents de décoloration, tels que des peroxydes.

Un autre inconvénient majeur des procédés connus de synthèse du dimère réside dans l'impossibilité d'obtenir un taux de transformation complet des monomères de départ. En effet, la réaction de dimérisation n'étant pas sélective, les isocyanates monomères de départ ont tendance à homopolymériser, et à fournir des produits de poids moléculaire plus élevé entraînant une augmentation de la viscosité, notamment due à la présence d'une quantité élevée de polyisocyanates à motif isocyanurate et/ou biuret.

Il est donc habituel de limiter le taux de transformation de l'isocyanate de départ afin de ne pas dépasser un taux de 50 %, voire 35 %, ceci pour éviter la formation de composés visqueux, voire solides qui ne pourraient plus jouer leur rôle de diluant des IPT.

Un problème supplémentaire dans la préparation des isocyanates dimères tient également à la purification de ceux-ci.

En effet, à la fin de la réaction de dimérisation, il y a lieu d'éliminer les isocyanates monomères en excès. Cette opération est réalisée par volatilisation ou distillation sous vide. Le dimère alors obtenu est un composé peu visqueux de 100 mPa.s à 25°C.

Toutefois, le dimère ainsi obtenu n'est pas stable dans le temps même à température ambiante. Le produit dimère se redissocie en effet en monomères jusqu'à formation d'un équilibre entre la forme dimère et la forme monomère. Cet effet est par ailleurs favorisé par la température. Ce problème est particulièrement prononcé lorsque le dimère est pur.

Or, l'industrie des peintures polyuréthannes exige des polyisocyanates avec des teneurs en monomères isocyanates très faibles, inférieures à 0,5 % en poids.

Il est par conséquent nécessaire de distiller à intervalles réguliers le dimère pour éliminer les monomères en excès, ce qui occasionne des coûts supplémentaires et une perte de productivité.

Les travaux des inventeurs ont à présent permis de mettre au point un procédé permettant d'éviter les inconvénients de l'état de la technique et d'obtenir des compositions dimères stables ne présentant pas de coloration.

L'invention a ainsi pour objet un procédé de préparation d'une composition comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C et n'excédant pas 200°C pendant une durée n'excédant pas 24 heures.

Avantageusement, la température de chauffage est d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C et d'au plus 170°C.

La durée de chauffage est avantageusement d'au plus 5 heures, et d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 30 minutes.

La réaction peut être effectuée en l'absence ou en présence d'un solvant. On préfère généralement le réaliser en l'absence de solvant.

Après purification, l'isocyanate dimère obtenu selon l'invention peut être utilisé tel quel sans étape ultérieure de distillation des isocyanates monomères.

Le procédé de l'invention peut être optimisé en chauffant du
 5 mélange réactionnel selon un gradient de température décroissant, afin de déplacer l'équilibre dimère \rightleftharpoons monomères dans le sens de la formation du dimère.

On peut également, conformément au procédé de l'invention, préparer des isocyanates dimères de manière continue, en soutirant les monomères de départ n'ayant pas réagi et en les recyclant vers l'étape de
 10 dimérisation. On obtient ainsi du produit dimère pur, non coloré, sans additif ou catalyseur qui peut ensuite être :

- ajouté à une composition d'isocyanates polyfonctionnels pure (c'est-à-dire ne contenant pas de monomères de départ), ou à une composition pour peinture ou revêtement, notamment de type polyuréthane, contenant au
 15 moins un diisocyanate ou un polyisocyanate et un composé comprenant une fonction réactive avec la ou les fonctions isocyanates de l'isocyanate, notamment un alcool ou un polyol, une amine primaire, secondaire, voire tertiaire, ou tout autre composé de ce type connu de l'homme du métier ;

- ajouté à une composition d'isocyanates polyfonctionnels
 20 brute obtenue par polycondensation de monomères de départ et contenant des monomères n'ayant réagi pour former un mélange sur lequel est ensuite réalisée une réaction de polymérisation, oligomérisation, carbamatation, allophanatation, ou réticulation avec un composé comportant une fonction réactive avec la fonction isocyanate pour obtenir une composition contenant de l'isocyanate
 25 dimère et des composés de fonctionnalité supérieure à 2, de nature différente de la composition de départ, suivie d'une étape d'élimination des monomères.

Dans tous les cas de figure, le(s) monomère(s) entrant dans la structure du dimère peuvent être identiques ou différents du(des) monomère(s) utilisé(s) pour préparer la composition d'isocyanates polyfonctionnels.

30 Les dimères selon l'invention peuvent être obtenus à partir d'un seul monomère ou mélange de monomères différents. On peut également préparer le dimère à partir d'un ou plusieurs monomères pour obtenir un dimère qui sera un homodimère dans le cas où il est obtenu à partir d'isocyanates monomères

identiques ou un hétérodimère dans le cas contraire, et mélanger le dimère ainsi obtenu avec un ou plusieurs autres homodimères ou hétérodimères différents.

Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux dans la mesure où il ne nécessite pas le recours à un catalyseur de dimérisation de type phosphine ou dialkylalminopyridine qui sont des composés généralement toxiques ou nocifs pour l'homme et présentent pour les phosphines en particulier, des risques d'inflammabilité. Le procédé de l'invention permet d'enchaîner plusieurs réactions tout en conduisant de manière économique à des compositions d'isocyanates polyfonctionnels de structures diverses et présentant une viscosité substantiellement plus basse en comparaison des mêmes compositions ne comportant pas d'isocyanate dimère.

Un autre objet de l'invention est ainsi constitué par des procédés de préparation de compositions d'isocyanates polyfonctionnels mettant en oeuvre dans une de leurs étapes le procédé de préparation de dimères isocyanates selon l'invention.

Ainsi, dans une première variante, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité, comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et au moins un isocyanate dimère à motif uretidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères n'ayant pas réagi avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation, dans les conditions de (cyclo)trimérisation ;

iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

Selon une seconde variante, l'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et au moins un isocyanate dimère, à motif isocyanurate, à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères, comprenant les étapes suivantes:

- i) on fait réagir les monomères de départ, avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation dans les conditions de (cyclo)trimérisation ;
- ii) on chauffe le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;
- iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;
- iv) on isole la composition polyisocyanate de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

Les produits obtenus après élimination des monomères de départ sont de viscosité réduite.

Par "viscosité réduite" au sens de la présente invention, on entend des compositions (poly)isocyanates comprenant un dimère à cycle urétidine-dione présentant une viscosité à 25°C abaissée d'au moins 20 %, avantageusement d'au moins 30 %, de préférence d'au moins 50 % par rapport à la même composition polyisocyanate ne comprenant pas d'isocyanate dimère comme mentionné ci-dessus.

Les compositions isocyanates polyfonctionnelles de l'invention se caractérisent ainsi par le fait qu'elles contiennent au moins un polyisocyanate de fonctionnalité supérieure à deux et un dimère isocyanate à cycle uretidine dione, possédant au moins deux fonctions isocyanates, ce dernier étant obtenu par une réaction thermique en l'absence de catalyseur spécifique de dimérisation.

Dans les compositions de l'invention, on constate par ailleurs que la quantité de dimère formé est en équilibre avec les autres molécules polyisocyanates de la composition. Le dernier isocyanate est donc stable au

cours du temps et ne nécessite pas de rectification régulière pour éliminer les monomères qui seraient formés par dissociation du dimère.

L'intérêt des procédés de préparation de compositions d'isocyanates polyfonctionnels de l'invention réside également en ce qu'ils ne nécessitent qu'une seule opération d'élimination des monomères de départ, pour
5 obtenir une composition d'isocyanates polyfonctionnels de basse viscosité.

De manière également surprenante, les travaux des inventeurs ont permis de déterminer que l'on pouvait ajouter au mélange réactionnel issu du procédé de dimérisation selon l'invention un alcool, ou autre composé possédant
10 au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate et enchaîner une réaction de condensation avec ce composé, notamment une réaction de carbamatation et/ou d'allophanatation sans détruire le dimère et ceci dans des conditions de température supérieure à au moins 50°C, avantageusement 80°C et inférieure à au moins 200°C.

Or comme évoqué précédemment, l'homme du métier se serait attendu à ce que se produise une scission du cycle urétidine-dione en deux
15 molécules isocyanates capables de réagir avec des réactifs divers ; le fait que le dimère reste stable dans ces conditions est tout à fait surprenant, notamment après réaction avec un alcool et distillation sous vide.

L'invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels comprenant au moins un
20 isocyanate dimère à motif urétidine-dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé monomère comprenant au moins une fonction
25 autre qu'isocyanate, réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température supérieure à au moins 50°C, avantageusement à au moins 80°C, de préférence à au moins 120°C et
30 inférieure à au moins 200°C, avantageusement à au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi et un composé comprenant au moins

une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, éventuellement en présence d'un catalyseur ;

iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les isocyanates monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction
5 différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au moins une autre fonction dérivée de la fonction isocyanate.

Par "fonction isocyanate dérivée", on entend les fonctions
10 suivantes: carbamate, urée, biuret, uréthane, urétine dione, isocyanate masquée et allophanate.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine-dione et au moins un composé possédant une fonction dérivée de la
15 fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on fait réagir les monomères isocyanates avec un composé comprenant au moins une fonction différente d'une fonction isocyanate réactive
20 avec la fonction isocyanate éventuellement en présence d'un catalyseur ;

ii) on chauffe le milieu réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 50°C, avantageusement au moins 80°C, de préférence au moins 120°C et inférieure à au moins 200°C,
25 avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanate comprenant au moins un polyisocyanate dimère et au moins un composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate.
30

Les réactions des étapes respectivement ii) et i) qui viennent d'être décrites ci-dessus pour les deux variantes du procédé selon l'invention consistent

avantageusement en réactions de carbamatation, allophanatation, création d'une fonction urée, biuret, isocyanate masquée et toute autre fonction dérivée de la fonction isocyanate obtenue par réaction de la fonction isocyanate avec une fonction réactive, avantageusement de nature nucléophile.

5 Les réactions mentionnées ci-dessus peuvent également avoir lieu simultanément suivant le ou les composés réactifs nucléophiles et les conditions réactionnelles mises en œuvre.

Parmi les procédés préférés de préparation d'une composition d'isocyanates comprenant outre un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, un
10 composé isocyanate dérivé, on peut citer en particulier les procédés de préparation de biurets par réaction dans l'étape ii), le cas échéant i) des monomères isocyanates avec eux-mêmes en présence d'eau.

Des compositions obtenues par un tel procédé contenant au moins un composé biuret et au moins un composé urétidine-dione sont nouvelles et
15 constituent un autre objet de l'invention.

Ces compositions contiennent avantageusement 3 %, de préférence au moins 10 %, de manière encore plus préférée au moins 20 %, en poids de biuret.

En outre, parallèlement aux réactions aboutissant à un composé
20 comportant au moins une fonction isocyanate dérivée, on peut également avoir une réaction de trimérisation des monomères isocyanates présents dans le mélange réactionnel. La réaction est alors effectuée dans des conditions appropriées en présence d'un catalyseur de (cyclo)trimérisation.

Les compositions ainsi obtenues après élimination des monomères
25 isocyanates et autre(s) composé(s) comprenant une fonction réactive avec la fonction isocyanate présentent également une viscosité abaissée du fait de la présence de l'isocyanate dimère qui joue le rôle de diluant réactif.

Le procédé de l'invention peut être adapté aux divers polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques ou araliphatiques et aromatiques
30 ou au mélange de ces divers isocyanates de départ qui peuvent être mono- à polyfonctionnels, mais de préférence difonctionnels (à savoir comportant deux fonctions isocyanates). Les isocyanates de départ peuvent comporter d'autres fonctions telles que carbamate, allophanate, urée, biuret, alkoxysilane, isocyanate masquée, etc.

En général, si les monomères, notamment isocyanates de départ n'ont pas été totalement transformés en dimère et, le cas échéant, en un autre polyisocyanate, l'excès de monomères est éliminé par un processus connu de l'homme de l'art tel que, dévolatilisation, distillation sous vide ou selon un processus d'extraction par un gaz à l'état critique ou supercritique tel que décrit dans FR 2 604 433. La température d'élimination du monomère est dépendante du processus mis en jeu et de la température de tension de vapeur de l'isocyanate de départ.

De plus, lorsque le dimère obtenu par voie thermique selon l'invention est porteur de fonctions isocyanates libres, il peut alors subir les mêmes transformations que l'isocyanate monomère parent ou que les autres polyisocyanates porteurs de fonctions isocyanates. Ainsi, les fonctions isocyanates du dimère thermique peuvent être transformées comme les autres fonctions isocyanates en fonctions carbamates, allophanates, urées, biurets, etc, en fonction des réactions mises en œuvre sur le mélange d'isocyanates. L'excès d'isocyanate monomère parent est ensuite éliminé selon un processus précédemment cité.

L'invention n'est pas limitée aux composés de basse viscosité liquides, mais peut conduire à des compositions en poudre si les isocyanates monomères de départ sont choisis judicieusement. Ainsi, si on prend des diisocyanates cycloaliphatiques, on peut obtenir des mélanges comportant au moins un composé à fonction dimère et un composé issu de la transformation de l'isocyanate parent monomère en excès qui, après élimination des composés monomères en excès selon un processus adéquatement choisi et décrit ci-dessus, permet d'obtenir des compositions en poudre.

Les compositions isocyanates de l'invention se caractérisent par le fait qu'elles contiennent au moins un composé issu de la transformation d'un dimère obtenu selon le procédé de l'invention et d'au moins un composé issu de la transformation d'un isocyanate ne possédant pas de fonctions dimère, ces composés pouvant éventuellement être des polyisocyanates dont les fonctions sont éventuellement bloquées par des groupes protecteurs éventuellement temporaires, de nature différente ou identique, pouvant subir ensuite une réaction de transformation selon un processus physique (effet thermique) ou chimique ou radiatif ("UV curing", "electron beam curing", infra-rouge).

Ces produits peuvent servir à la préparation de peintures en poudre ou de compositions de revêtements en poudre ou toute autre application mettant en jeu lesdites compositions de l'invention issues du procédé décrit.

On peut citer à titre d'exemple comme isocyanates
5 cycloaliphatiques : l'IPDI, le NBDI (norbornane - diisocyanate), les cyclohexyldiisocyanates, etc.

Les compositions obtenues selon le procédé et issues de mélanges d'isocyanates aliphatiques et d'isocyanates cycloaliphatiques pouvant conduire à des poudres sont également un objet de l'invention.

10 De même, les mélanges polyuréthannes contenant au moins un composé porteur d'une fonction dimère obtenu selon le procédé décrit, éventuellement en poudre, font partie de l'invention.

Les compositions obtenues par le procédé de l'invention peuvent être utilisées dans des formulations aqueuses de revêtement, en étant mises en
15 suspension, en émulsion ou en dispersion, ou solubilisées par le greffage d'agents hydrophiles ou par addition de composés tensioactifs.

Les compositions de l'invention peuvent subir une réaction de masquage temporaire partielle ou totale des fonctions isocyanates avec un ou un mélange d'agents de masquage.

20 Les fonctions isocyanates peuvent ensuite être restaurées par application d'un processus physicochimique tel que l'augmentation de la température ou transformées ou polymérisées par application d'un processus physicochimique tel qu'un rayonnement ultra-violet.

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter
25 sous forme de suspensions telles que les slurries.

Ces compositions ont des applications dans divers domaines, tels que les revêtements, mousses, enduits, matériaux de construction adhésifs, colles, industrie du vêtement, des cosmétiques, applications médicales ou agrochimiques, formulations de principes dits actifs, etc.

Les exemples ci-après illustrent l'invention.

Sauf indications contraires, les pourcentages sont donnés en poids.

EXEMPLE 1 :

5 **Cinétique de formation du dimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) par chauffage à 140°C.**

Dans un réacteur de 500 ml, muni d'un réfrigérant et chauffé par un bain d'huile, on introduit sous agitation 300 g d'HDI.

10 On porte le milieu réactionnel à 140°C et on mesure le dimère d'HDI formé après 1, 2, 3, 4, 5 et 6 heures.

Les résultats sont rapportés au tableau ci-dessous :

Espèce	1 heure (%)	2 heures (%)	3 heures (%)	4 heures (%)	5 heures (%)	6 heures (%)
HDI	97,8	96,7	95,6	94,7	94,1	93,4
Dimère	1,5	2,5	3,4	4,1	4,7	5,1
Biuret	0,5	0,6	0,7	0,9	0,9	1,1
Lourds	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4

15

EXEMPLE 2 :

Cinétique de formation du dimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) par chauffage à 150°C.

20 Dans un réacteur double enveloppe de 0,5 l chauffé au moyen d'un bain Huber avec une régulation de température au moyen d'une sonde externe, on introduit sous agitation 350 g d'HDI. On chauffe le mélange réactionnel à 150°C et on effectue des prélèvements à 2 heures 30, 5 heures et 7 heures 30.

Le dimère est dosé en IR (infra-rouges). Les résultats sont les suivants :

Tableau 1 :

Temps de réaction	Quantité de dimère HDI (en %)
Départ	0,08
2 heures 30	4,6
5 heures	5,8
7 heures 30	6,2

5

EXEMPLE 3 :**Cinétique de formation du dimère d'HDI à 160°C.**

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 300 g d'HDI et que le milieu réactionnel est porté à la température de 160°C. On dose l'HDI dimère à 30 minutes, 1 heure, 1 heure 30, deux heures, deux heures 30 et trois heures.

10

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après :

Tableau 2 :

Départ	% d'HDI dimère obtenu	HDI résiduel (%)	Biuret (%)	Lourds
30 minutes	2,4	97,3	0,3	-
1 heure	3,5	95,8	0,5	0,2
1 heure 30	4,2	95,0	0,6	0,2
2 heures	4,4	94,6	0,7	0,3
2 heures 30	4,6	94,3	0,8	0,3
3 heures	4,8	93,9	0,9	0,4

15

EXEMPLE 4 :**Préparation d'une composition d'hexaméthylène diisocyanate trimère (HDT) compr nant de l'HDI dimère**

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une colonne réfrigérante et chauffé au moyen d'un bain d'huile, on introduit sous agitation 1 000 g d'HDI.

20

Le milieu réactionnel est chauffé pendant 1 heure 30 à 160°C. On ajoute ensuite 10 g (1 % en poids) d'HMDZ (hexaméthylidisilazane). Le milieu réactionnel est chauffé pendant 30 minutes à 140°C puis refroidi. Lorsque la température atteint 88°C, 5,5 g de n-butanol sont ajoutés. Après une heure de réaction, le produit est purifié par distillation sous vide. On obtient les résultats suivants :

Tableau 3 :

Espèces	Chauffage 1 H 30 à 160°C	Trimérisation HMDZ, blocage butanol	Distillation (résidus)	Distillation (produit récupéré)
HDI	95,2 %	76,0 %	94,1 %	0,5 %
Monocarbamate de butyle	-	0,9 %	1,1 %	0,8 %
Dimère	4,3 %	3,7 %	1,0 %	14,2 %
Trimère	0,5 %	13,2 %	2,7 %	56,3 %
Bis-trimère		4,6 %	0,9 %	20,6 %
Lourds		1,6 %	0,2 %	7,6 %

* Pour l'échantillon de départ, les 0,5 % correspondent à du biuret majoritaire et du bis-dimère.

Les lourds sont comptabilisés en tris-trimère. Le massif bis-trimère (composé majoritaire) comprend des tétramères (trimère-dimère) et de l'imino-trimère.

La composition résultante présente une viscosité à 25°C de 509 cps (509 mPa.s).

EXEMPLE 5 :

Préparation d'une composition d'hexaméthylène diisocyanate trimère (HDT) comprenant de l'HDI dimère

Dans une installation identique à celle de l'exemple 3, on ajoute 900 g d'HDI et 9 g d'HMDZ (1 % en poids). On chauffe le milieu réactionnel pendant 30 minutes à 140°C puis, sans bloquer la réaction, on chauffe pendant deux heures 30 à 150°C pour réaliser le dimère. A la fin de la réaction, les monomères sont évaporés. On récupère 240 g de produit final. Le taux de transformation de

l'HDI est de 17,9 % après 30 minutes à 140°C et 33,6 % après 2 heures 30 à 150°C.

Les résultats des analyses de la composition du milieu réactionnel sont rapportés au tableau 4 ci-après.

5 Tableau 4 :

Espèces	après 30 minutes de réaction (trimérisation)	après 2 heures 30 de chauffage à 150°C (dimérisation avant distillation)
HDI	82,1 %	66,4 %
Dimère	0,82 %	3,0 %
Trimère	12,7 %	18,1 %
Imino-trimère	0,73 %	0,86 %
Bis-trimère	2,8 %	7,6 %
Lourds	0,63 %	3,7 %

La composition polyisocyanate finale présente, après distillation des monomères, une viscosité à 25°C de 1 200 cps (1 200 mPa.s).

10

EXEMPLE 6 :

Etude comparative des cinétiques de formation du dimère de NBDI et du dimère de l'HDI.

De la même manière que pour l'exemple 3, on a préparé du dimère de NBDI en chauffant du NBDI à 160°C.

15

Les résultats sont rapportés au tableau ci-après :

Temps en min	% dimère NBDI à 160°C	% dimère HDI à 160°C
0	0	0
30	2,6	2,4
60	3,75	3,5
90	4,17	4,2
120	4,25	4,4
150	4,45	4,6
180	4,35	4,8

Les cinétiques respectives de formation du dimère d'HDI et du dimère de NBDI sont illustrées dans la figure annexée.

On constate que le NBDI a une réactivité comparable à celle de l'HDI pour ce qui concerne la dimérisation par voie thermique.

REVENDICATIONS

5

1. Procédé de préparation d'une composition (poly)isocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C et d'au plus 200°C pendant une durée d'au plus 24 heures.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ à une température d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C et d'au plus 170°C.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel selon un gradient de température décroissant.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de chauffage est d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 30 minutes, et d'au plus 24 heures, de préférence d'au plus 5 heures.

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à la fin de la réaction de dimérisation, le monomère de départ est éliminé, notamment par distillation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la préparation en continu d'une composition comportant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, caractérisé en ce qu'à l'issue de la réaction de dimérisation, on soutire les monomères n'ayant pas réagi et on les recycle vers l'étape de dimérisation.

25

7. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

30

i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères n'ayant pas réagi avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation, dans les conditions de (cyclo)trimérisation ;

iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

8. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

i) on fait réagir les monomères de départ, avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation dans les conditions de (cyclo)trimérisation ;

ii) on chauffe le produit réactionnel de l'étape i) contenant des isocyanates monomères n'ayant pas réagi, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

9. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione et au moins un autre composé possédant une fonction

dérivée de la fonction isocyanate, à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

5 i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 50°C, avantageusement au moins 80°C, de préférence au moins 120°C et inférieure à au moins 200°C, avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

10 ii) on fait réagir le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi et un composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, éventuellement en présence d'un catalyseur ;

15 iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères isocyanates et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au moins une autre fonction dérivée de la fonction isocyanate.

20 10. Procédé de préparation d'une composition polyisocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretine dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

25 i) on fait réagir un monomère isocyanate avec un composé comprenant au moins une fonction différente d'une fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate éventuellement en présence d'un catalyseur ;

30 ii) on chauffe le milieu réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 50°C, avantageusement au moins 80°C, de préférence au moins 120°C et inférieure à au moins 200°C, avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition polyisocyanate de faible viscosité comprenant au moins un polyisocyanate trimère et au moins un polyisocyanate dimère.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'isocyanate dimère est obtenu en chauffant le milieu réactionnel selon un gradient de température décroissant.

10 12. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la fonction dérivée de la fonction isocyanate est une fonction carbamate, allophanate, urée, biuret et/ou isocyanate masquée.

13. Procédé selon la revendication 9 pour la préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione, et au moins un composé possédant une fonction biuret, comprenant la réaction dans l'étape ii) de monomères isocyanates avec de l'eau.

14. Procédé selon la revendication 10 pour la préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione, et au moins un composé possédant une fonction biuret, comprenant la réaction dans l'étape i) de monomères isocyanates avec de l'eau.

15. Composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione et au moins un composé possédant une fonction biuret.

16. Composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite selon la revendication 15, comprenant au moins 3 %, avantageusement au moins 10 %, de manière préférée au moins 20 % en poids de composés à motif biuret.

1 / 1

